

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Re application of:  
Hideomi KOINUMA et al.

Appl. No.: 10/665,524

Confirmation No.: 5810

Filed: September 22, 2003

For: THIN FILM DEVICE AND ITS  
FABRICATION METHOD

Art Unit: 2811

Examiner: Not Yet Assigned

Atty. Docket No.: 32307-191598

Customer No.

**26694**

PATENT TRADEMARK OFFICE

**Submission of Certified Copy of Priority Document**

Commissioner for Patents  
P. O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of Application No. 2002-276205 filed on September 20, 2002 in Japan, the priority of which is claimed in the present application under the provisions of 35 U.S.C. 119.

Respectfully submitted,

Date:

April 30, 2004

Michael A. Sartori, Ph.D.

Registration No. 41,289

VENABLE LLP

P.O. Box 34385

Washington, D.C. 20043-9998

Telephone: (202) 344-4000

Telefax: (202) 344-8300

MAS/cdw  
542701

32307-191598  
Hideomi KOINUMA et al.  
10/665,524

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 2 年    9 月 2 0 日  
Date of Application:

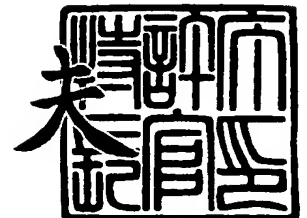
出 願 番 号            特 願 2 0 0 2 - 2 7 6 2 0 5  
Application Number:  
[ST. 10/C] :            [ J P 2 0 0 2 - 2 7 6 2 0 5 ]

出      願      人  
Applicant(s):            東京工業大学長  
                              独立行政法人物質・材料研究機構  
                              株式会社富士電機総合研究所

2 0 0 3 年    9 月 1 9 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康



出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 0 7 7 4 9 4

【書類名】 特許願

【整理番号】 02P01380

【提出日】 平成14年 9月20日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C30B 29/16  
H01L 27/04  
H01L 21/822

【発明の名称】 薄膜素子およびその製造方法

【請求項の数】 22

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都杉並区荻窪 3 丁目 4 7 番 8 号

    【氏名】 鯉沼 秀臣

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市緑区長津田町 4 2 5 9 東京工業大学大  
学院総合理工学研究科内

    【氏名】 宋 政桓

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県つくば市千現 1 丁目 2 番 1 号 独立行政法人物質  
・材料研究機構内

    【氏名】 知京 豊裕

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県つくば市千現 1 丁目 2 番 1 号 独立行政法人物質  
・材料研究機構内

    【氏名】 劉 泳祚

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県つくば市千現 1 丁目 2 番 1 号 独立行政法人物質  
・材料研究機構内

    【氏名】 アヘメト パールハット

## 【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横須賀市長坂2丁目2番1号 株式会社富士電機総合研究所内

【氏名】 小西 義則

## 【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横須賀市長坂2丁目2番1号 株式会社富士電機総合研究所内

【氏名】 米澤 喜幸

## 【特許出願人】

【識別番号】 391012316

【氏名又は名称】 東京工業大学長

## 【特許出願人】

【識別番号】 301023238

【氏名又は名称】 独立行政法人物質・材料研究機構

## 【特許出願人】

【識別番号】 000154358

【氏名又は名称】 株式会社富士電機総合研究所

## 【代理人】

【識別番号】 100077481

【弁理士】

【氏名又は名称】 谷 義一

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100088915

【弁理士】

【氏名又は名称】 阿部 和夫

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100106998

【弁理士】

【氏名又は名称】 橋本 傳一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013424

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9715023

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 薄膜素子およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 シリコン単結晶基板上にエピタキシャル成長により形成された金属硫化物層と、該金属硫化物層上にエピタキシャル成長により形成されたイオン結合性を有する化合物の薄膜とを備えたことを特徴とする薄膜素子。

【請求項 2】 シリコン単結晶基板上にエピタキシャル成長により形成された金属硫化物層と、該金属硫化物層上にエピタキシャル成長により形成された 2 種類以上のイオン結合性を有する化合物の薄膜とを備えたことを特徴とする薄膜素子。

【請求項 3】 前記金属硫化物層は、硫化マンガン ( $MnS$ )、または硫化マグネシウム ( $MgS$ )、硫化カルシウム ( $CaS$ ) からなることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の薄膜素子。

【請求項 4】 前記金属硫化物層は、硫化亜鉛 ( $ZnS$ ) の亜鉛を一部別な金属 ( $M$ ) に置き換えた化学式  $Zn(1-x)M_xS_y$  (ただし  $x$  と  $y$  は 0 と 1 の間の値) で表される材料からなることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の薄膜素子。

【請求項 5】 前記金属硫化物層は、硫化亜鉛マンガン ( $(Zn, Mn)S$ ) からなることを特徴とする請求項 4 に記載の薄膜素子。

【請求項 6】 前記金属硫化物層は、硫化亜鉛 ( $ZnS$ ) の亜鉛を一部別な 2 種類以上の金属 ( $M, N, \dots$ ) に置き換えた化学式  $Zn(1-x)(M, N, \dots)_xS_y$  で表される材料からなることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の薄膜素子。

【請求項 7】 前記金属硫化物層と前記化合物の薄膜との間に、エピタキシャル成長により形成された白金族層を備えたことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の薄膜素子。

【請求項 8】 前記白金族層の金属は、ロジウム、イリジウム、パラジウム、白金のいずれかまたはこれらの合金であり、その単層膜もしくは複数層の薄膜を成膜されてなることを特徴とする請求項 7 に記載の薄膜素子。

【請求項 9】 前記化合物の薄膜は金属窒化物薄膜からなることを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載の薄膜素子。

【請求項 10】 前記化合物の薄膜は金属酸化物薄膜からなることを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載の薄膜素子。

【請求項 11】 前記化合物の薄膜は金属硫化物薄膜からなることを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載の薄膜素子。

【請求項 12】 シリコン (100) 単結晶基板上にエピタキシャル成長により形成された硫化マンガン ( $\text{MnS}$ ) と該硫化マンガン層上にエピタキシャル成長により形成され、

【外 1】

( $11\bar{2}0$ ) 面  
を表面に持つ窒化アルミニウム ( $\text{AlN}$ ) を備えたことを特徴とする薄膜素子。

【請求項 13】 前記

【外 2】

( $11\bar{2}0$ ) 面  
を表面に持つ窒化アルミニウム ( $\text{AlN}$ ) 層上または別の中間層を介して、エピタキシャル成長により形成された

【外 3】

( $11\bar{2}0$ ) 面  
を表面に持つイオン結合性を有する化合物の薄膜を備えたことを特徴とする請求項 12 に記載の薄膜素子。

【請求項 14】 前記化合物の薄膜は、

【外 4】

( $11\bar{2}0$ ) 面  
を表面に持つ窒化ガリウム ( $\text{GaN}$ ) 薄膜であることを特徴とする請求項 13 に記載の薄膜素子。

【請求項 15】 減圧下において、シリコン単結晶基板上に分子状の金属硫化物を供給することにより前記シリコン単結晶基板上に金属硫化物をエピタキシャル成長された上に、イオン結合性を有する化合物の薄膜をエピタキシャル成長



させることを特徴とする薄膜素子の製造方法。

【請求項 16】 減圧下において、シリコン単結晶基板上に分子状の金属硫化物を供給することにより前記シリコン単結晶基板上に金属硫化物をエピタキシャル成長させた上に、2種類以上のイオン結合性を有する化合物の薄膜を順次エピタキシャル成長させることを特徴とする薄膜素子の製造方法。

【請求項 17】 減圧下において、シリコン単結晶基板上に分子状の硫化マンガンを供給することにより前記シリコン単結晶基板上に金属硫化物をエピタキシャル成長させ、その上に

【外 5】

(11 $\bar{2}$ 0)面を表面に持つ窒化アルミニウム (AlN) をエピタキシャル成長させ、該窒化アルミニウム層上に

【外 6】

(11 $\bar{2}$ 0)面を表面に持つ窒化ガリウム (GaN) 薄膜を形成することを特徴とする薄膜素子の製造方法。

【請求項 18】 シリコン単結晶基板上にエピタキシャル成長により形成された金属硫化物層と、該金属硫化物層上にエピタキシャル成長により形成された2種類以上のイオン結合性を有する化合物の薄膜を順次積層することを特徴とする薄膜素子の製造方法。

【請求項 19】 シリコン単結晶基板上に金属硫化物層をエピタキシャル成長により形成し、該金属硫化物層上に白金族層をエピタキシャル成長により形成し、該白金族層上にイオン結合性を有する化合物の薄膜をエピタキシャル成長により形成することを特徴とする薄膜素子の製造方法。

【請求項 20】 前記化合物の薄膜として金属窒化物薄膜を用いることを特徴とする請求項 15, 16, 18 または 19 のいずれかに記載の薄膜素子の製造方法。

【請求項 21】 前記化合物の薄膜として金属酸化物薄膜を用いることを特徴とする請求項 15, 16, 18 または 19 のいずれかに記載の薄膜素子の製造

方法。

【請求項 22】 前記化合物の薄膜として金属硫化物薄膜を用いることを特徴とする請求項 15, 16, 18 または 19 のいずれかに記載の薄膜素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はイオン結合性を有する化合物（以下、イオン結晶ともいう）を備えた薄膜素子及びその製造方法に関し、より詳細には、イオン結晶薄膜を機能膜として利用する高輝度青色系発光素子（半導体レーザ）、絶縁ゲート型電界効果トランジスタ（MISFET）、高電子移動度トランジスタ（HEMT）、薄膜コンデンサ、その他の電子デバイスに用いて好適な薄膜素子及び製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

窒化物や酸化物や硫化物は多様な物性を示す。それらは多結晶体であっても有用な機能性材料ではあるが、単結晶であるとより高性能になったり、単結晶にすることで発現する特性もある。これら材料を薄膜素子に応用する場合も単結晶的な薄膜を形成することにより、多結晶薄膜では得られない高性能・高機能素子を形成することが可能である。

【0003】

例えば GaN 薄膜を用いた高輝度青色系発光素子や AlN/GaN 薄膜を用いた MISFET や AlGaIn/GaN 薄膜を用いた HEMT など、窒化物薄膜を用いた素子は数多く提案され実現されているが、窒化物薄膜は格子欠陥や粒界の少ない単結晶的な薄膜でないとキャリアの移動度が下がったり、発光層の発光効率や薄膜素子の寿命が悪くなってしまう。

【0004】

これら単結晶的な薄膜は、単結晶基板を用いて、エピタキシャル成長させるのが一般的である。GaN 系の場合、単結晶サファイア基板上に MOCVD 法（Metal Organic Chemical Vaper Deposition）

on Method; 有機金属気相成長法) やガスソースMBE法 (Molecular Beam Epitaxial Method; 分子線エピタキシャル法) の手段で形成する報告や、SiC基板の上に減圧式有機金属気相成長法により形成する報告などがある (非特許文献1 参照)。酸化物系では単結晶チタン酸ストロンチウム ( $\text{SrTiO}_3$ : STO) や単結晶ランタンアルミネート ( $\text{LaAlO}_3$ : LAO) や単結晶サファイア基板上などにスパッタ法やPLD法 (Pulsed Laser Deposition; パルスレーザー堆積法) などによりエピタキシャル薄膜が得られている。

#### 【0005】

しかしながら、これらサファイア基板、SiC基板、単結晶STO基板、単結晶LAO基板などは高価であるため、汎用的なSi基板上に形成することが望ましい。また、Siデバイスとの融合の観点からも、Si上に機能性薄膜をエピタキシャル成長させることが望まれる。ところが、Si単結晶基板の上に直接イオン結合性の薄膜をエピタキシャル成長させるのは困難である。その理由としては、シリコンは共有結合性の結晶であり、Siと数%格子定数が違う材料は基板にコヒーレント (pseudomorphic) に成長せず、格子欠陥が入ってしまうということが考えられる。

#### 【0006】

Si単結晶基板上に薄膜を形成する方法として、バッファ層を介する方法がある。よく用いられるのは、 $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  のようなSiより酸化されやすい金属の酸化物を形成し非晶質の $\text{SiO}_2$ の生成を防ぐ方法である。しかし、Si表面が酸化してしまうことは避けられず、 $\text{SiO}_2$ 上に形成されたバッファ層の膜質はあまり良くないという問題がある。またTiNやTaNを用いたバッファ層も $\text{SiN}_x$ を形成し良くない。

#### 【0007】

これに対し、バッファ層に金属硫化物薄膜を用いる方法が提案されている (特許文献1 参照)。特許文献1によると、Siの硫化物をつくる生成ギブズエネルギーは比較的小さく、Siと格子定数が近い場合、バッファ層/Si界面にアモルファス層を形成せずに硫化物をエピタキシャル成長させることが可能となる。特

許文献1においてSiよりも硫化物をつくる生成ギブズエネルギーが大きい元素には、Al, Ba, Be, Ca, Ce, In, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Sr, Ta, Zrがあり、それらの単独か、それらの組合せの硫化物を用いることにより、Si界面反応を抑えることが可能であるとの開示があり、その金属硫化物層をバッファ層とした酸化物薄膜素子およびその製造方法が提案されている。

#### 【0008】

また、CdSやZnSもSiより硫化物をつくる生成ギブズエネルギーが大きい。

#### 【0009】

##### 【特許文献1】

特開平2002-3297号公報

#### 【0010】

##### 【非特許文献1】

吉田清輝著、「GaNを用いた電子デバイス」,「応用物理」, 応用物理学会, 1999年7月10日, 第68巻, 第7号, p. 790, p. 798

#### 【0011】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、レーザダイオード、LED用エピタキシャル薄膜をSi基板上に成膜した薄膜素子、および成膜する薄膜素子の製造方法は実現されていなかった。

#### 【0012】

本発明の目的は、Si単結晶基板上に形成するイオン結合を有する化合物の薄膜素子を製造するにあたり、Si基板直上に金属硫化物のエピタキシャル薄膜を形成した薄膜素子、該エピタキシャル薄膜を成膜する薄膜素子の製造方法を提供することである。

#### 【0013】

##### 【課題を解決するための手段】

本出願人らによる新たな検討の結果、ZnS以外の硫化物薄膜でもSi基板上

にエピタキシャル成長し、その上に酸化物以外でもイオン結晶をエピタキシャル成長させることが可能であることを見出した。よって、本発明では上記薄膜素子を形成する手段として、請求項 1 に記載のシリコン単結晶基板上にエピタキシャル成長により形成された金属硫化物層と、該金属硫化物層上にエピタキシャル成長により形成されたイオン結合性を有する化合物の薄膜とを備えたことを特徴とする薄膜素子を提案する。

**【0014】**

また、請求項 2 に記載の発明は、シリコン単結晶基板上にエピタキシャル成長により形成された金属硫化物層と、該金属硫化物層上にエピタキシャル成長により形成された 2 種類以上のイオン結合性を有する化合物の薄膜とを備えたことを特徴とする。

**【0015】**

また、請求項 3 に記載の発明は、請求項 1 または 2 に記載の発明において、前記金属硫化物層は、硫化マンガン ( $MnS$ )、または硫化マグネシウム ( $MgS$ )、硫化カルシウム ( $CaS$ ) からなることを特徴とする。

**【0016】**

また、請求項 4 に記載の発明は、請求項 1 または 2 に記載の発明において、前記金属硫化物層は、硫化亜鉛 ( $ZnS$ ) の亜鉛を一部別な金属 ( $M$ ) に置き換えた化学式  $Zn(1-x)$ ,  $M_xS_y$  (ただし  $x$  と  $y$  は 0 と 1 の間の値) で表される材料からなることを特徴とする。

**【0017】**

また、請求項 5 に記載の発明は、請求項 4 に記載の発明において、前記金属硫化物層は、硫化亜鉛マンガン ( $(Zn, Mn)S$ ) からなることを特徴とする。

**【0018】**

また、請求項 6 に記載の発明は、請求項 1 または 2 に記載の発明において、前記金属硫化物層は、硫化亜鉛 ( $ZnS$ ) の亜鉛を一部別な 2 種類以上の金属 ( $M$ ,  $N$ ...) に置き換えた化学式  $Zn(1-x)$ ,  $(M, N, \dots)_xS_y$  で表される材料からなることを特徴とする。

**【0019】**

また、請求項 7 に記載の発明は、請求項 1 または 2 に記載の発明において、前記金属硫化物層と前記化合物の薄膜との間に、エピタキシャル成長により形成された白金族層を備えたことを特徴とする。

【0020】

また、請求項 8 に記載の発明は、請求項 7 に記載の発明において、前記白金族層の金属は、ロジウム、イリジウム、パラジウム、白金のいずれかまたはこれらの合金であり、その単層膜もしくは複数層の薄膜を成膜されてなることを特徴とする。

【0021】

また、請求項 9 に記載の発明は、請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載の発明において、前記化合物の薄膜は金属窒化物薄膜からなることを特徴とする。

【0022】

また、請求項 10 に記載の発明は、請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載の発明において、前記化合物の薄膜は金属酸化物薄膜からなることを特徴とする。

【0023】

また、請求項 11 に記載の発明は、請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載の発明において、前記化合物の薄膜は金属硫化物薄膜からなることを特徴とする

【0024】

また、請求項 12 に記載の発明は、シリコン (100) 単結晶基板上にエピタキシャル成長により形成された硫化マンガン (MnS) と該硫化マンガン層上にエピタキシャル成長により形成され、

【0025】

【外 7】

(11 $\bar{2}$ 0) 面

【0026】

を表面に持つ窒化アルミニウム (AlN) を備えたことを特徴とする。

【0027】

また、請求項 13 に記載の発明は、請求項 12 に記載の発明において、  
前記

【0028】

【外8】

(11 $\bar{2}$ 0) 面

【0029】

を表面に持つ窒化アルミニウム (AlN) 層上または別の中間層を介して、エピタキシャル成長により形成された

【0030】

【外9】

(11 $\bar{2}$ 0) 面

【0031】

を表面に持つイオン結合性を有する化合物の薄膜を備えたことを特徴とする。

【0032】

また、請求項14に記載の発明は、請求項13に記載の発明において、前記化合物の薄膜は、

【0033】

【外10】

(11 $\bar{2}$ 0) 面

【0034】

を表面に持つ窒化ガリウム (GaN) 薄膜であることを特徴とする。

【0035】

また、請求項15に記載の発明は、減圧下において、シリコン単結晶基板上に分子状の金属硫化物を供給することにより前記シリコン単結晶基板上に金属硫化物をエピタキシャル成長された上に、イオン結合性を有する化合物の薄膜をエピタキシャル成長させることを特徴とする薄膜素子の製造方法。

【0036】

また、請求項16に記載の発明は、減圧下において、シリコン単結晶基板上に分子状の金属硫化物を供給することにより前記シリコン単結晶基板上に金属硫化物をエピタキシャル成長された上に、2種類以上のイオン結合性を有する化合物の薄膜を順次エピタキシャル成長させることを特徴とする。

## 【0037】

また、請求項17に記載の発明は、減圧下において、シリコン単結晶基板上に分子状の硫化マンガンを供給することにより前記シリコン単結晶基板上に金属硫化物をエピタキシャル成長させ、その上に

## 【0038】

## 【外11】

(11 $\bar{2}$ 0)面

## 【0039】

を表面に持つ窒化アルミニウム (AlN) をエピタキシャル成長させ、該窒化アルミニウム層上に

## 【0040】

## 【外12】

(11 $\bar{2}$ 0)面

## 【0041】

を表面に持つ窒化ガリウム (GaN) 薄膜を形成することを特徴とする。

## 【0042】

また、請求項18に記載の発明は、シリコン単結晶基板上にエピタキシャル成長により形成された金属硫化物層と、該金属硫化物層上にエピタキシャル成長により形成された2種類以上のイオン結合性を有する化合物の薄膜を順次積層することを特徴とする。

## 【0043】

また、請求項19に記載の発明は、シリコン単結晶基板上に金属硫化物層をエピタキシャル成長により形成し、該金属硫化物層上に白金族層をエピタキシャル成長により形成し、該白金族層上にイオン結合性を有する化合物の薄膜をエピタキシャル成長により形成することを特徴とする。

## 【0044】

また、請求項20に記載の発明は、請求項15, 16, 18または19のいずれかに記載の発明において、前記化合物の薄膜として金属窒化物薄膜を用いることを特徴とする。



## 【0045】

また、請求項 21 に記載の発明は、請求項 15, 16, 18 または 19 のいずれかに記載の発明において、前記化合物の薄膜として金属酸化物薄膜を用いることを特徴とする。

## 【0046】

また、請求項 22 に記載の発明は、請求項 15, 16, 18 または 19 のいずれかに記載の発明において、前記化合物の薄膜として金属硫化物薄膜を用いることを特徴とする。

## 【0047】

## 【発明の実施の形態】

以下、図面を参照して本発明の実施の形態について説明する。

図 1 は本発明に係る GaN 発光デバイス用 AlN 基板及びその上に形成した GaN 薄膜の構成を示す図である。現在サファイヤ (0001) 面上に成長した GaN 系発光素子ではピエゾ効果により内部電界のためのシュタルク効果が発生し、それによる発光特性の影響が問題になっている。これを解決する方法として従来技術ではサファイヤ基板のサファイヤの R 面上に

## 【0048】

## 【外 13】

GaN (11 $\bar{2}$ 0) 面

## 【0049】

を成長させる方法と立方晶 GaN を SiC/Si (100) 面上に成長させる方法が採られている。しかし、本実施の形態では Si (100) 面という汎用の基板を用い、熱力学的に安定な

## 【0050】

## 【外 14】

GaN (11 $\bar{2}$ 0) 面  
を利用できる

## 【0051】

## 【外 15】

AlN (11 $\bar{2}$ 0) 面

【0052】

を有する Si (100) 基板 1 を形成した。本発明による AlN 基板を用いればシュタルク効果の発光特性の影響を受けない

【0053】

## 【外 16】

GaN (11 $\bar{2}$ 0) 面

【0054】

を安価に形成することが可能となり、その上に GaN 発光素子部分を形成することができる。

【0055】

## 【外 17】

GaN (11 $\bar{2}$ 0) 面薄膜

【0056】

の形成を説明する前に、まず Si 基板 1 上の MnS バッファ層 2 について説明する。Si (100) 単結晶基板および Si (111) 単結晶基板を HF (Hydrogen Fluoride; 弗化水素) で自然酸化膜を除去し水洗の後に成膜室に入れ、10 分程度で真空にひいた。基板温度 700℃ にて  $1 \times 10^{-6}$  Torr 程度の真空中で MnS を PLD 法にて形成し、20 nm に成膜した。

【0057】

図 2 は MnS 薄膜の XRD 測定結果である。MnS は NaCl 構造を有する格子定数 5.209 Å の立方晶である。MnS を Si (111) 基板上に形成した場合には図 2 (a) に示す様に (111) 配向し、Si (100) 基板上に形成した場合は図 2 (b) に示す様に (100) 配向した。よって、ZnS をバッファ層として Si 基板上にイオン結合エピタキシャル薄膜を形成する場合と同様、MnS をバッファ層とすれば、Si (100) 基板上に cubic 構造のイオン結晶薄膜が、Si (111) 基板上には hexagonal なイオン結晶薄膜がエピタキシャル成長できる可能性がある。なお、MnS 薄膜 2 または ZnS 層上

に、エピタキシャル成長により形成された白金族層と、この白金族層上にエピタキシャル成長により形成されたイオン結合性を有する化合物の薄膜とを成膜することも好ましい。この金属としてロジウム、イリジウム、パラジウム、白金のいずれかまたはこれらの合金を用い、その単層膜もしくは複数層の薄膜を成膜することもでき、イオン結合性を有する化合物の薄膜が2種類以上のイオン結合性を有する化合物の薄膜を順次積層形成することも好ましい。

**【0058】**

MnS/Si 薄膜上に基板温度 700℃にて  $5 \times 10^{-5}$  Torr の窒素雰囲気中で AlN 薄膜 3 を形成した。

**【0059】**

図3はSi(111)基板を用いた場合のXRD測定結果を示す。Si(111)基板上ではウルツ鉱構造のAlN薄膜(W-AlN)がc軸配向して成長している。すなわちC面が形成されている。

**【0060】**

図3の基板の場合と同条件でMnS/Si(100)薄膜上にAlN薄膜を形成した。図4(b)にXRD測定結果を示す。Si(100)基板上ではウルツ鉱構造の

**【0061】****【外18】**

(11 $\bar{2}$ 0)面配向AlN薄膜

**【0062】**

が成長している。この面はC面とは直交する面である。MnSのバッファ層を形成せずに直接Si(100)基板上にAlN薄膜を形成した場合の薄膜のXRD測定結果を図4(a)に示す。MnSバッファ層がない場合、AlNはウルツ鉱構造のAlN薄膜(W-AlN)がc軸配向して成長している。よって、Si(100)基板上にAlN薄膜の

**【0063】****【外19】**

(11 $\bar{2}$ 0)面

## 【0064】

を形成するためにはMnSバッファ層を介在させることが効果的であることがわかった。

## 【0065】

図5はAlN/MnS/Si(100)薄膜のXRD  $\Phi$ scan測定結果を示す。立方晶のMnSがSi(100)基板にエピタキシャル成長しており、その上に形成したAlN薄膜も4回対称でエピタキシャル成長していることが分かる。

## 【0066】

本製造方法でMnS/Si(100)薄膜上に形成したAlN薄膜はセン亜鉛鉱構造ではなくウルツ鉱構造を採っていることがRHEED (reflection high-energy electron diffraction: 反射高速電子線回折) の観察結果から判明した。

## 【0067】

この観察結果を図6および図7に示す。図6(a), (b)は

## 【0068】

## 【外20】

Si [011] 方向

## 【0069】

とSi [010] 方向に電子線を入射した場合のパターンを示しており、図6(a)はMnS/Si(100)薄膜のRHEED観察結果である。ストリークパターンが得られており、入射電子線の加速電圧(25 kV)とストリークの間隔よりMnSの格子定数は約5.2 Åであることが分かり、非特許文献1の値(5.209 Å)とほぼ等しいことが分かった。図6(b)はAlN/MnS/Si(100)薄膜のRHEED観察結果であり、それぞれAlN薄膜の

## 【0070】

## 【外21】

[1100] 方向

## 【0071】

と  $[0001]$  方向にあたる。

図7は

$[0072]$

【外22】

W-AlN  $(11\bar{2}0)$  面

$[0073]$

のRHEEDパターンのシミュレーション結果(図7(a))とセン亜鉛鉱(Zincblende: ZB) Wurtzite構造のAlN  $(220)$  面のRHEEDパターンのシミュレーション結果(図7(b))を示す。パターン解析により、AlN薄膜はウルツ鉱構造を採っていることが分かった。方位関係は

$[0074]$

【外23】

Si  $[01\bar{1}]$  方向

$[0075]$

とSi  $[010]$  方向に沿って、それぞれAlN薄膜の

$[0076]$

【外24】

$[\bar{1}100]$  方向

$[0077]$

と  $[0001]$  方向にあたる。

$[0078]$

図8にAlN/MnS/Si  $(100)$  薄膜の結晶成長方位関係の模式図を示す。薄膜成長の方位関係は、AlN  $[0001] \parallel$  MnS  $[010] \parallel$  Si  $[010]$  と

$[0079]$

【外25】

AlN  $[1\bar{1}00] \parallel$  MnS  $[001] \parallel$  Si  $[001]$

$[0080]$

であり、面方位関係は、

【0081】

【外26】

 $\text{AlN}(11\bar{2}0) \parallel \text{MnS}(100) \parallel \text{Si}(100)$ 

【0082】

である。

【0083】

汎用Si基板を出発として得られた

【0084】

【外27】

 $(11\bar{2}0)$ 面AlN/MnS/Si(100)薄膜

【0085】

を基板として利用し

【0086】

【外28】

 $(11\bar{2}0)$ 面GaN薄膜

【0087】

を形成することが可能であり、図1にその断面構造を示している。図中符号1はSi(111)単結晶基板で、2は単結晶基板1上に形成されたMnS層(約50nm)、3はMnS層2上に形成されたAlN層(約1000nm)、4はAlN層上に形成され、発光層として機能するGaN層(約100nm)を示している。

【0088】

Si(100)単結晶基板をHF(Hydrogen Fluoride; 弗化水素)で自然酸化膜を除去し水洗の後に成膜室に入れ、10分程度で真空にひいた。基板温度700℃にて $1 \times 10^{-6}$ Torr程度の真空中でMnSをPLD法にて約50nm形成した。薄膜を室温に冷却し、別なPLD装置でAlN層を基板温度700℃にて $5 \times 10^{-5}$ Torrの窒素雰囲気中で約1000nm形成した。GaN層を基板温度1000℃にてMOCVD法で約100nm形成した。

## 【0089】

図9にGa<sub>2</sub>N<sub>3</sub>/AlN/MnS/Si(100)薄膜の断面全体と図10にAlN/MnS界面、図11にGa<sub>2</sub>N<sub>3</sub>/AlN界面の断面TEM像を示す。界面反応層はほとんど見られず、明瞭な格子像が得られている。XRD測定の結果、

## 【0090】

## 【外29】

(11 $\bar{2}$ 0)

## 【0091】

が支配的な配向のGa<sub>2</sub>N<sub>3</sub>薄膜が得られていることが分かった。

## 【0092】

図12にGa<sub>2</sub>N<sub>3</sub>/AlN/MnS/Si(100)薄膜の室温(295K)におけるカソードルミネッセンス(CL)発光スペクトルを示す。約3.3eVの紫外光の発光を認めた。

## 【0093】

MnS以外にSi基板上にエピタキシャル成長する硫化物を示す。図13および図14はMgSを用いた場合を示す。図13は2 $\theta$ - $\omega$ 測定結果であり、図14はMgS(222)ピークのpole-figure測定結果である。図15はCaSを用いた場合を示す。このMgS, CaS薄膜は両方ともSi(100)基板上でエピタキシャル成長している。

## 【0094】

図16には(Zn, Mn)S(Mnは5%)をSi基板上にPLD法を用いて形成した膜のXRD測定結果である。Si(100)基板上に形成した場合は図16(a)に示す様に(100)配向した。Si(111)基板上に形成した場合には図16(b)に示す様に(111)配向した。よって、ZnSをバッファ層としてSi基板上にイオン結合エピタキシャル薄膜を形成する場合と同様、また、図2を参照して前述したとおりMnSをバッファ層とするのと同様に(Zn, Mn)Sをバッファ層とすれば、Si(100)基板上にcubic構造のイオン結晶薄膜が、Si(111)基板上にはhexagonalなイオン結晶薄膜がエピタキシャル成長できる可能性がある。

## 【0095】

ところで、Si 基板に対し ZnS は格子定数が室温で僅かに 0.5% 小さいだけで、エピタキシャル成長に適している。(Zn, Mn)S のように Zn を一部別な金属で置き換えた複合金属硫化物を用いると、ZnS の格子定数を僅かに変えることが可能で、さらに Si と格子整合の良い組成を作り出すことができる。このとき、硫化亜鉛 (ZnS) の亜鉛を一部別な金属 (M) に置き換えた化学式  $Zn(1-x), M_xS_y$  (ただし  $x$  と  $y$  は 0 と 1 の間の値) で表される材料を用いることが好ましい。硫化亜鉛 (ZnS) の亜鉛を一部別な金属 (M) に置き換えた化学式  $Zn(1-x), M_xS_y$  (ただし  $x$  と  $y$  は 0 と 1 の間の値) で表される材料を用いることも好ましい。また、Si の熱膨張係数はおよそ  $4.6 \times 10^{-6}/K$  であり、ZnS のそれはおよそ  $6.7 \times 10^{-6}/K$  と Si よりやや大きい。そこで、硫化物バッファ層の組成により最適成膜温度を制御できる可能性がある。

## 【0096】

さらに別の形態として、減圧下において、シリコン単結晶基板上に分子状の金属硫化物を供給することにより基板上に金属硫化物をエピタキシャル成長させ、その上にイオン結合性を有する化合物の薄膜をエピタキシャル成長させること、および、減圧下において、シリコン単結晶基板上に分子状の金属硫化物を供給することにより基板上に金属硫化物をエピタキシャル成長させ、その上に 2 種類以上のイオン結合性を有する化合物の薄膜を順次エピタキシャル成長させることおよび、減圧下において、シリコン単結晶基板上に分子状の硫化マンガンを供給することにより前記基板上に金属硫化物をエピタキシャル成長させ、その上に

## 【0097】

## 【外 30】

(11 $\bar{2}$ 0) 面

## 【0098】

を表面に持つ窒化アルミニウム (AlN) をエピタキシャル成長させ、該窒化アルミニウム層上に

## 【0099】



## 【外 3 1】

(11 $\bar{2}$ 0) 面

## 【0100】

を表面に持つ窒化ガリウム (GaN) 薄膜を成長させることも好ましい。

## 【0101】

Si に格子定数の近い単純な金属硫化物は ZnS であり、格子不整合はおよそ 0.5% である。よって、ZnS 以外の Si と格子不整合の大きい硫化物は Si 基板上に成長させたときに結晶性が悪くなり、その硫化物層の上に形成するイオン結晶薄膜の初期成長段階では結晶性が悪くなると考えられる。しかし、イオン結晶薄膜の膜厚を厚くしたり、成長条件を適当なものにしてやる (例えば、側面成長を利用して転移を減らす薄膜形成法 (lateral overgrowth 法、すなわち、高転位密度を有する下地結晶に酸化シリコンなどでマスクを施し、リソグラフィにより形成した開口部から結晶成長を開始してファセット形成させる方法) を用いる) ことで、イオン結晶薄膜自身の結晶性を向上することができる。したがって、上記実施例に示したように、バッファ層は Si 基板との間に入って、イオン結晶のエピタキシャル成長方向を決める働きをすれば良い。

よって、Si と幾分か格子不整合があっても、エピタキシャル成長する硫化物をバッファ層とすれば、その上にエピタキシャル成長するイオン結晶薄膜素子は形成できる。

## 【0102】

## 【発明の効果】

以上説明したように本発明によれば、硫化物バッファ層を用い Si 基板上にイオン結合性結晶をエピタキシャル成長させた薄膜素子を形成することが容易となり、特性向上も見込まれる。特に GaN/AlN/MnS/Si (100) の薄膜を形成することにより、汎用 Si の基板を用い熱力学的に安定なウルツ鉱構造でシュタルク効果の発光特性の影響を受けない

## 【0103】

## 【外 3 2】

GaN (11 $\bar{2}$ 0) 面

## 【0104】

を形成でき、高効率な発光デバイスを安価に形成することが可能となる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図1】

本発明に係る GaN 発光デバイス用 AlN 基板及びその上に形成した GaN 薄膜の構成を示す断面図である。

## 【図2】

MnS/Si 薄膜の XRD 測定結果を示す特性図である。

## 【図3】

AlN/MnS/Si (111) 薄膜の XRD 測定結果を示す特性図である。

## 【図4】

AlN/Si (100) 薄膜の XRD 測定結果を示す特性図である。

## 【図5】

AlN/MnS/Si (100) 薄膜の XRD 測定結果を示す特性図である。

## 【図6】

MnS/Si (100) 薄膜および AlN/MnS/Si (100) 薄膜の RHEED 観察結果を示す図である。

## 【図7】

## 【外33】

W-AlN (11 $\bar{2}$ 0) 面の RHEED パターンのシミュレーション結果とセン亜鉛鉱 (Wurtzite) 構造の AlN (220) 面の RHEED パターンのシミュレーション結果を示す図である。

## 【図8】

AlN/MnS/Si (100) 薄膜の結晶成長方位関係の模式図である。

## 【図9】

GaN/AlN/MnS/Si (100) 薄膜の断面 TEM 像を示す図である。

## 【図10】

AlN/MnS 界面の断面 TEM 像を示す図である。

【図 11】

GaN/AlN 界面の断面 TEM 像を示す図である。

【図 12】

GaN/AlN/MnS/Si (100) 薄膜の XRD 測定結果を示す特性図である。

【図 13】

MgS/Si (100) 薄膜の XRD 測定結果 ( $2\theta - \omega$ ) を示す特性図である。

【図 14】

MgS/Si (100) 薄膜の XRD 測定結果 (MgS (222) ピークの pole-figure) を示す特性図である。

【図 15】

MgS/Si (100) 薄膜の XRD 測定結果 ( $2\theta - \omega$ ) を示す特性図である。

【図 16】

(Zn, Mn)S (Mn は 5%) を Si 基板上に PLD 法を用いて形成した膜の XRD 測定結果を示す特性図である。

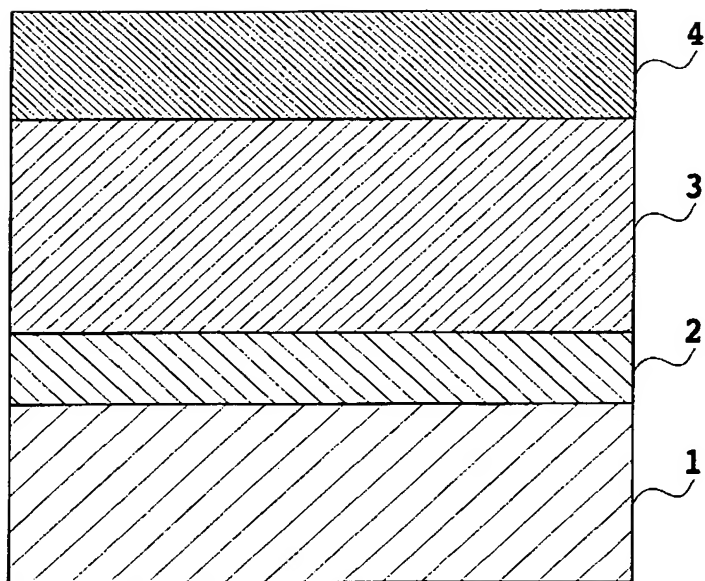
【符号の説明】

- 1 Si 単結晶基板
- 2 MnS 層
- 3 AlN 層
- 4 GaN 層

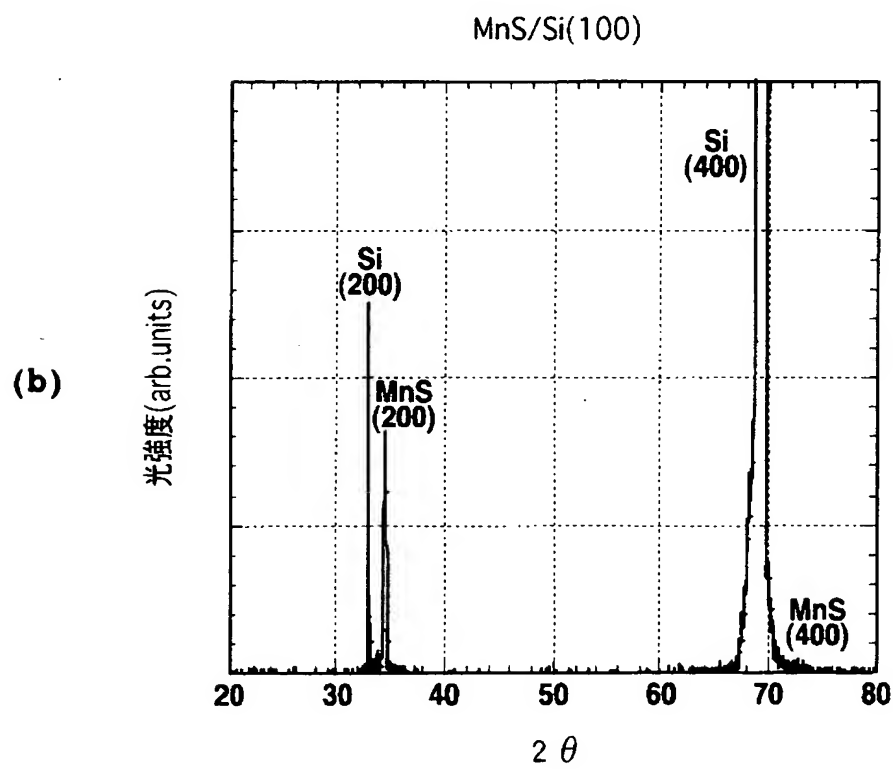
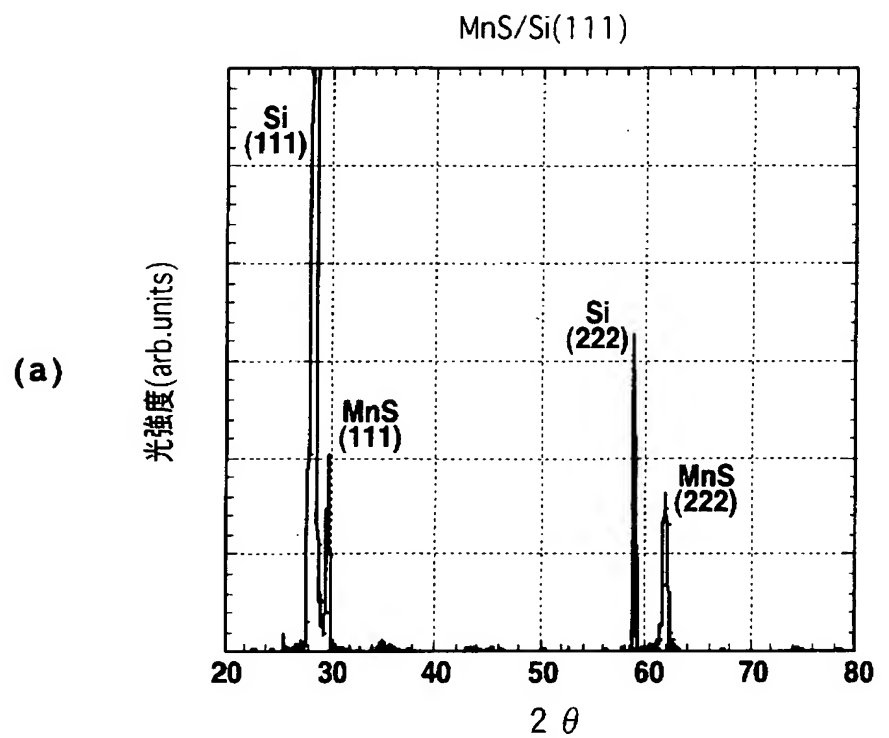
【書類名】

図面

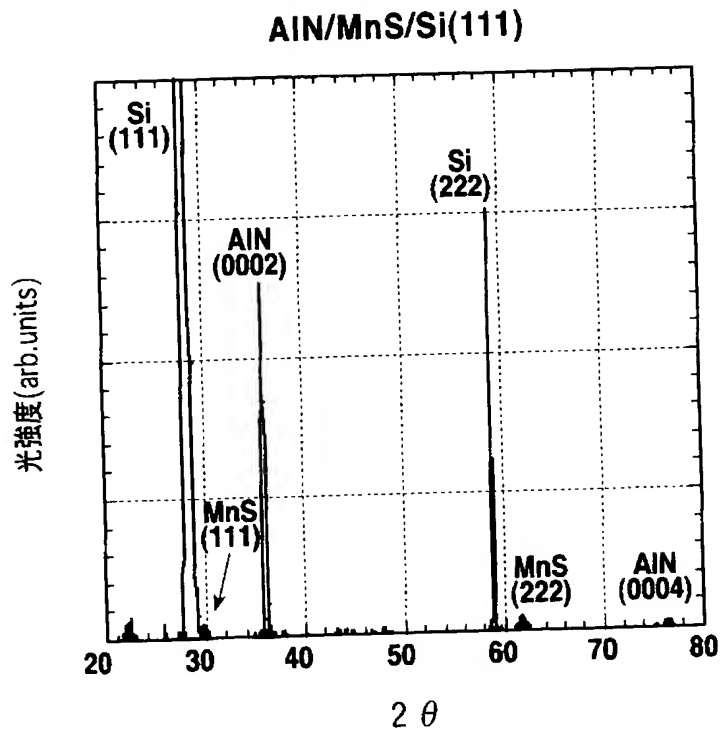
【図 1】



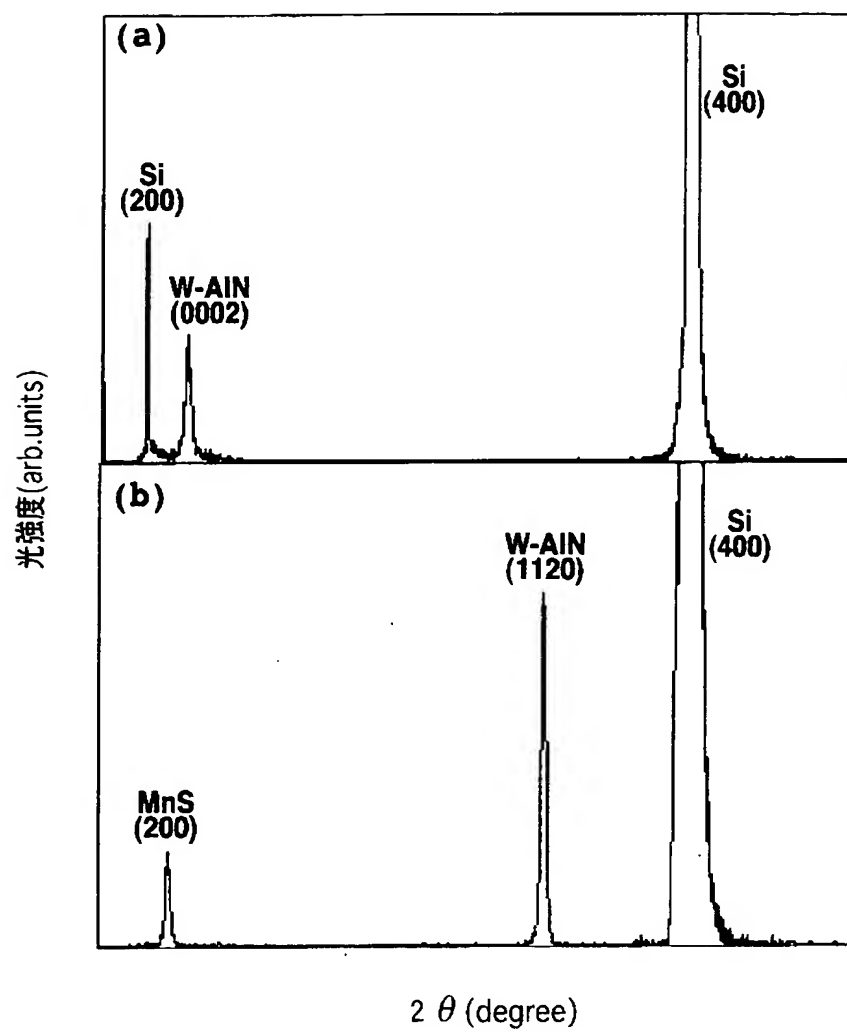
【図 2】



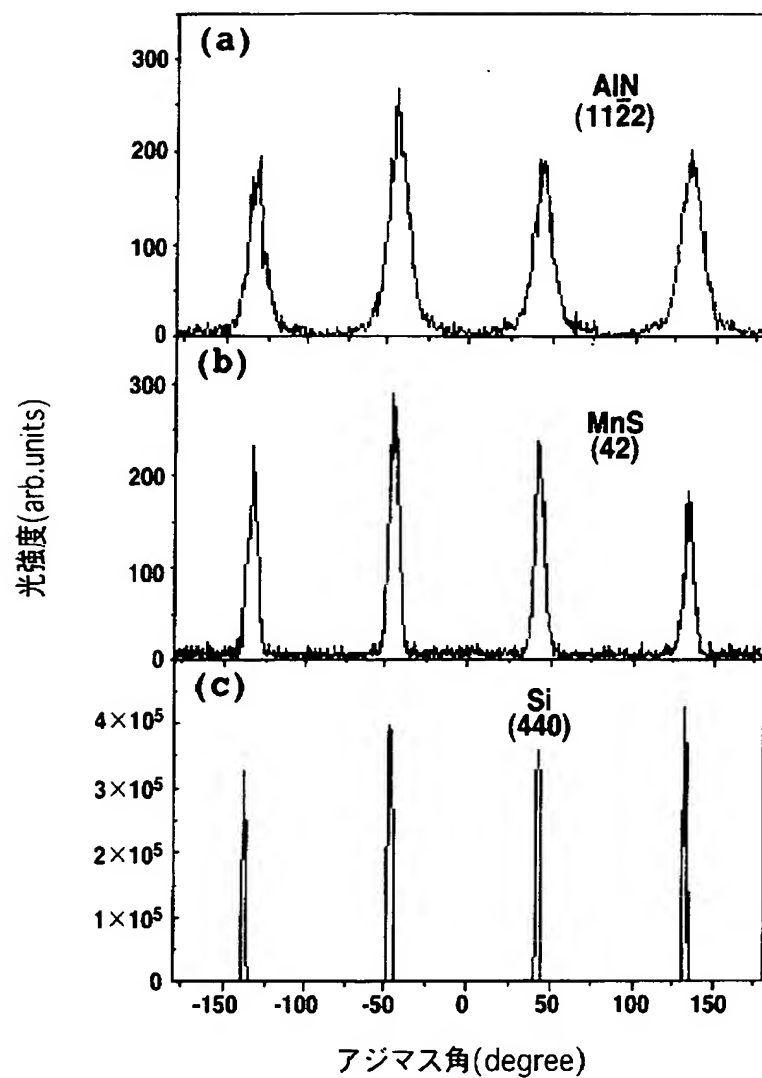
【図 3】



【図 4】

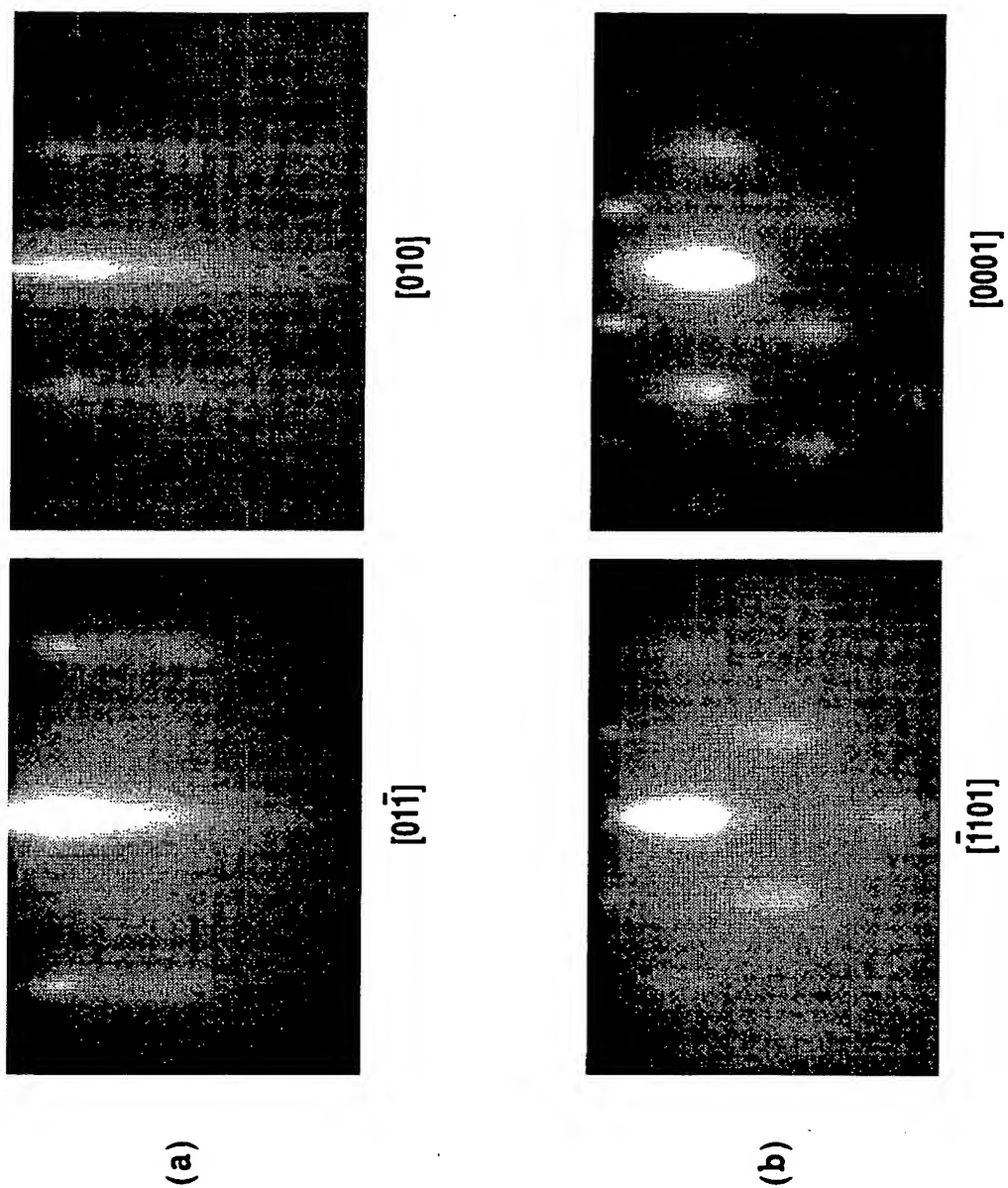


【図 5】

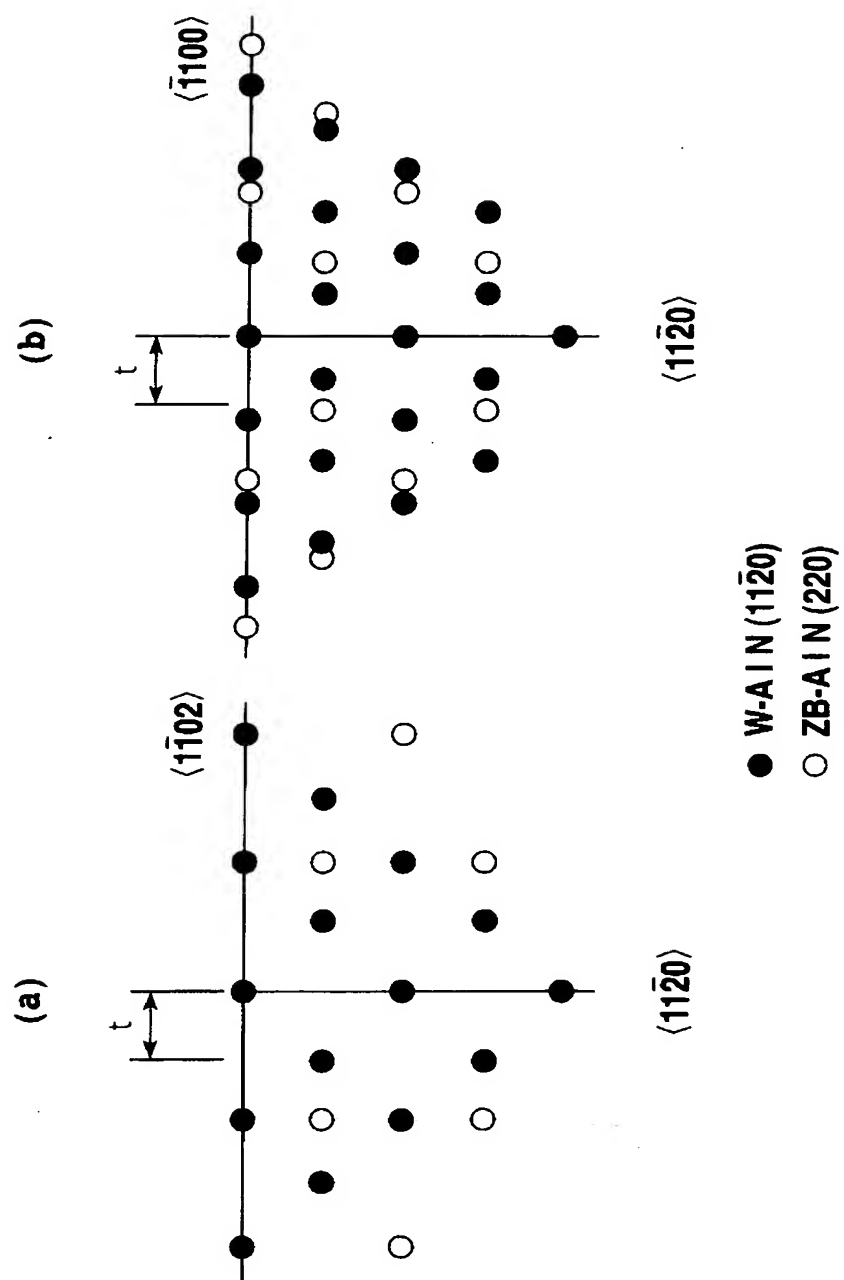




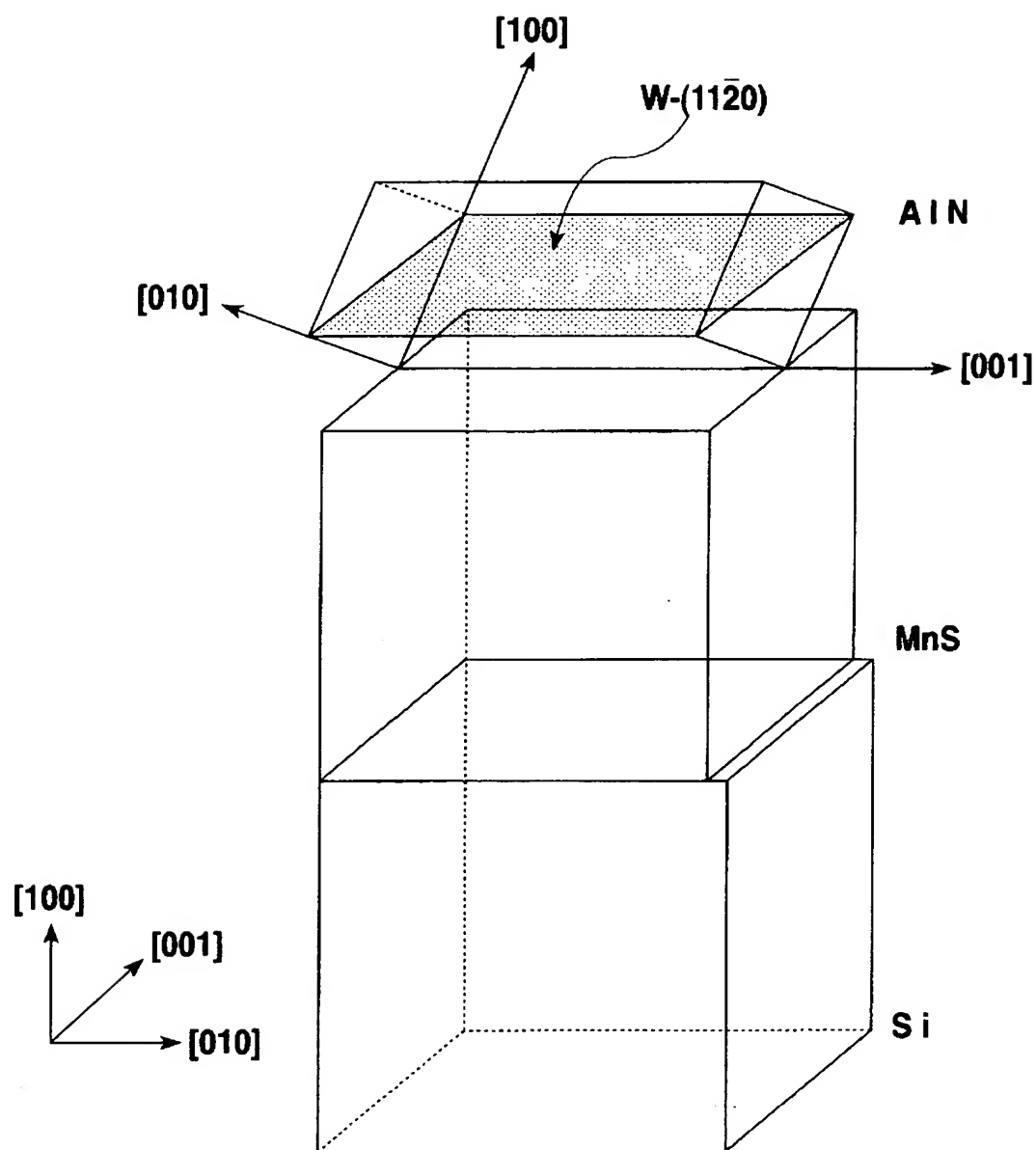
【図 6】



【図7】



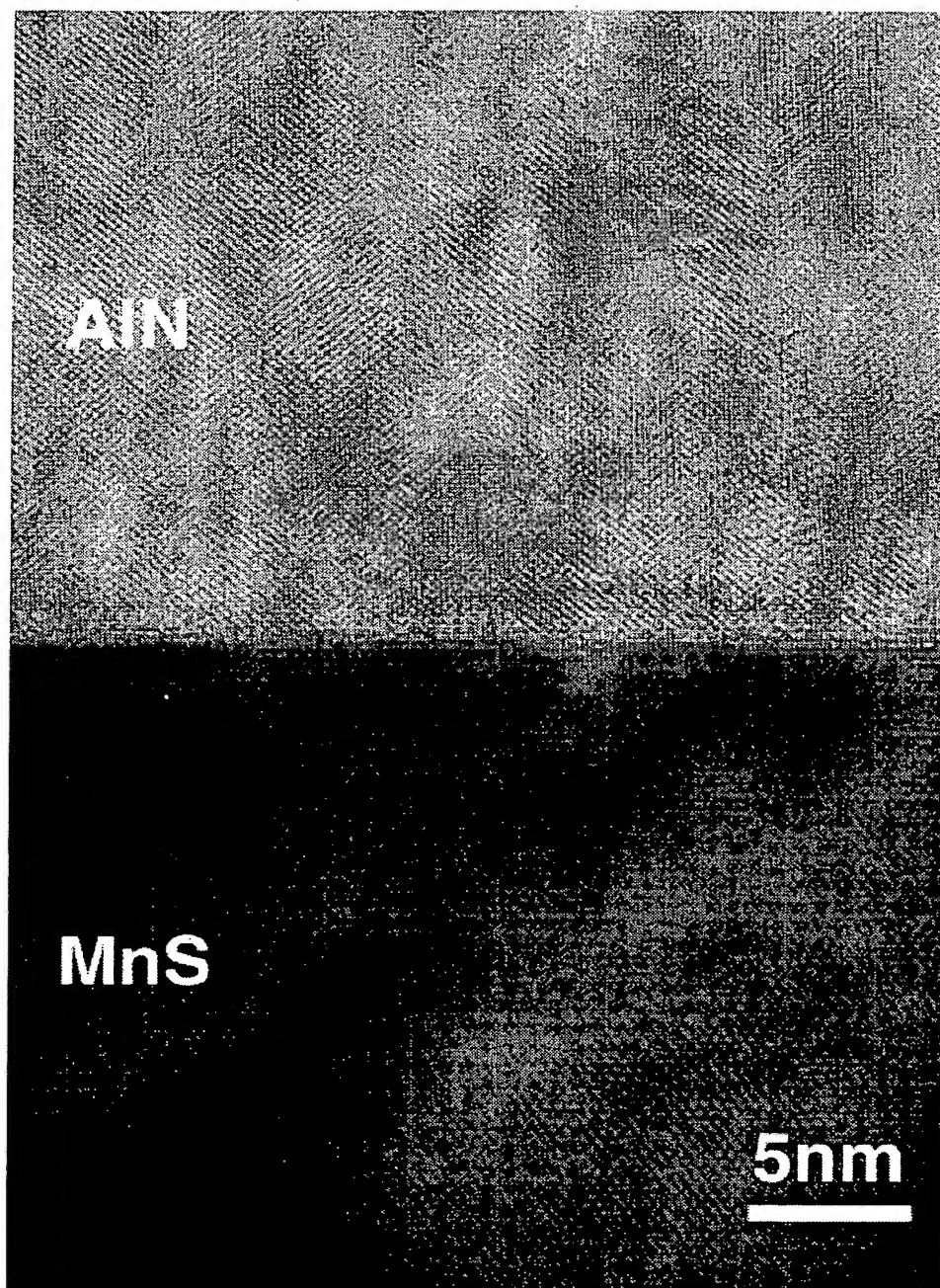
【図 8】



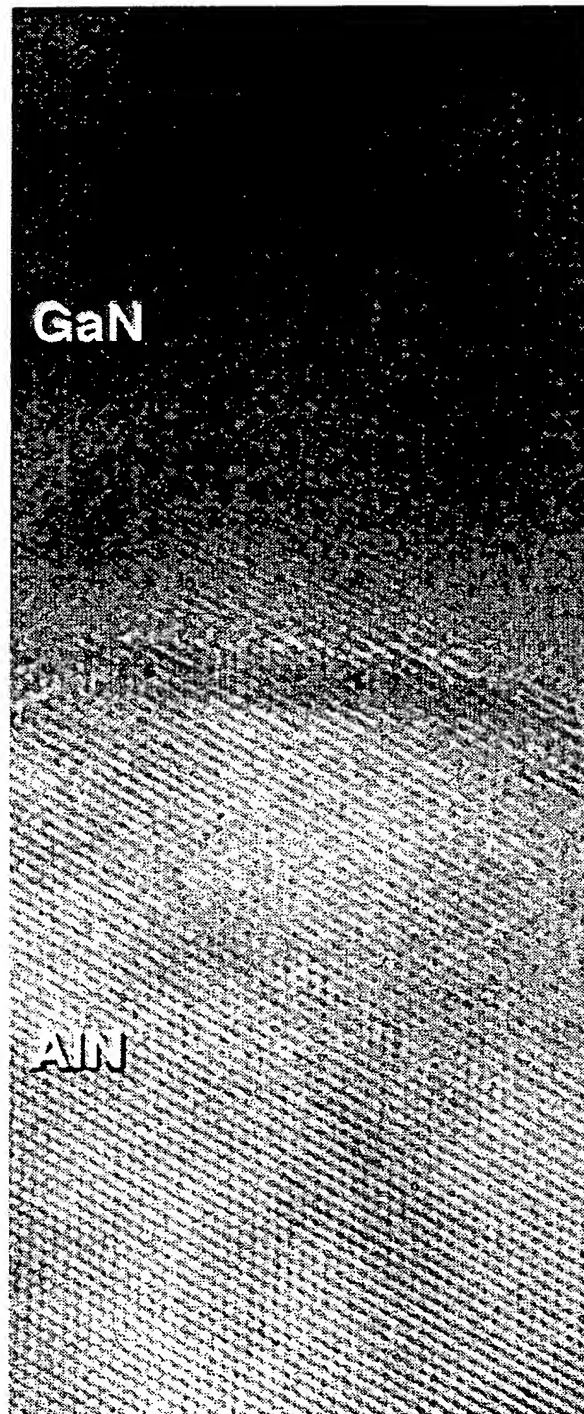
【図9】



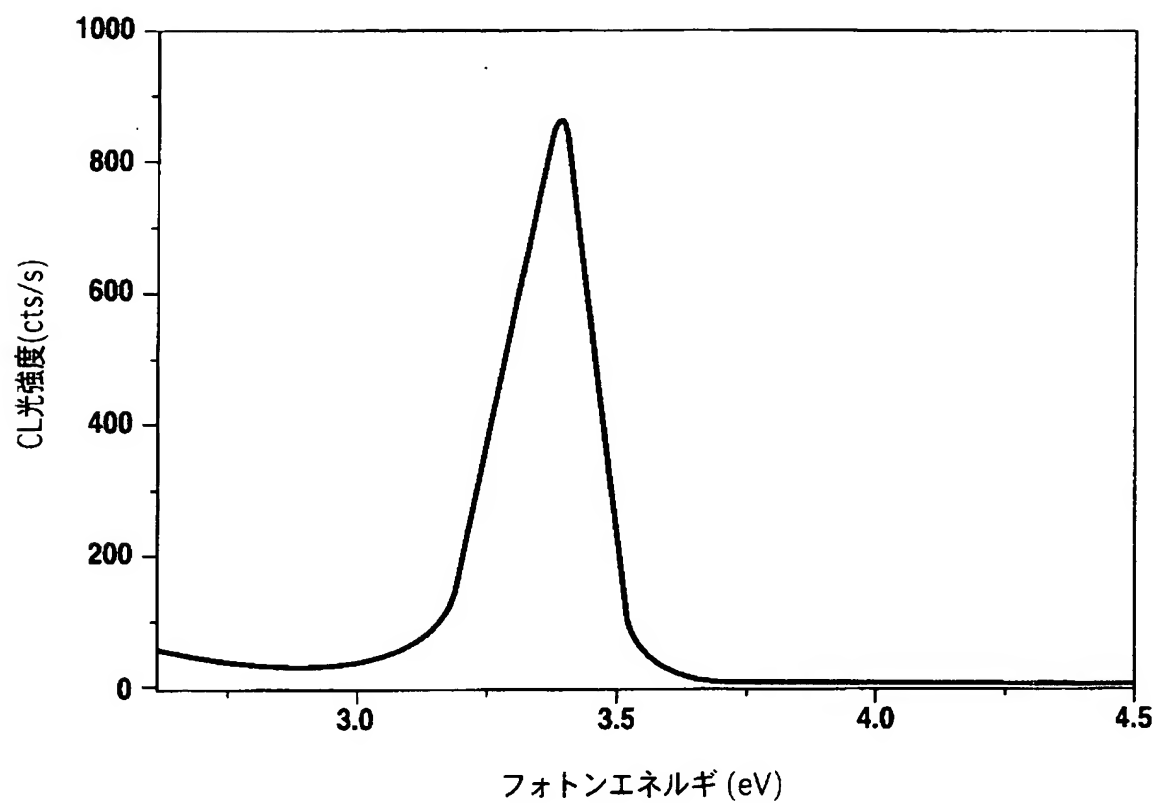
【図 10】



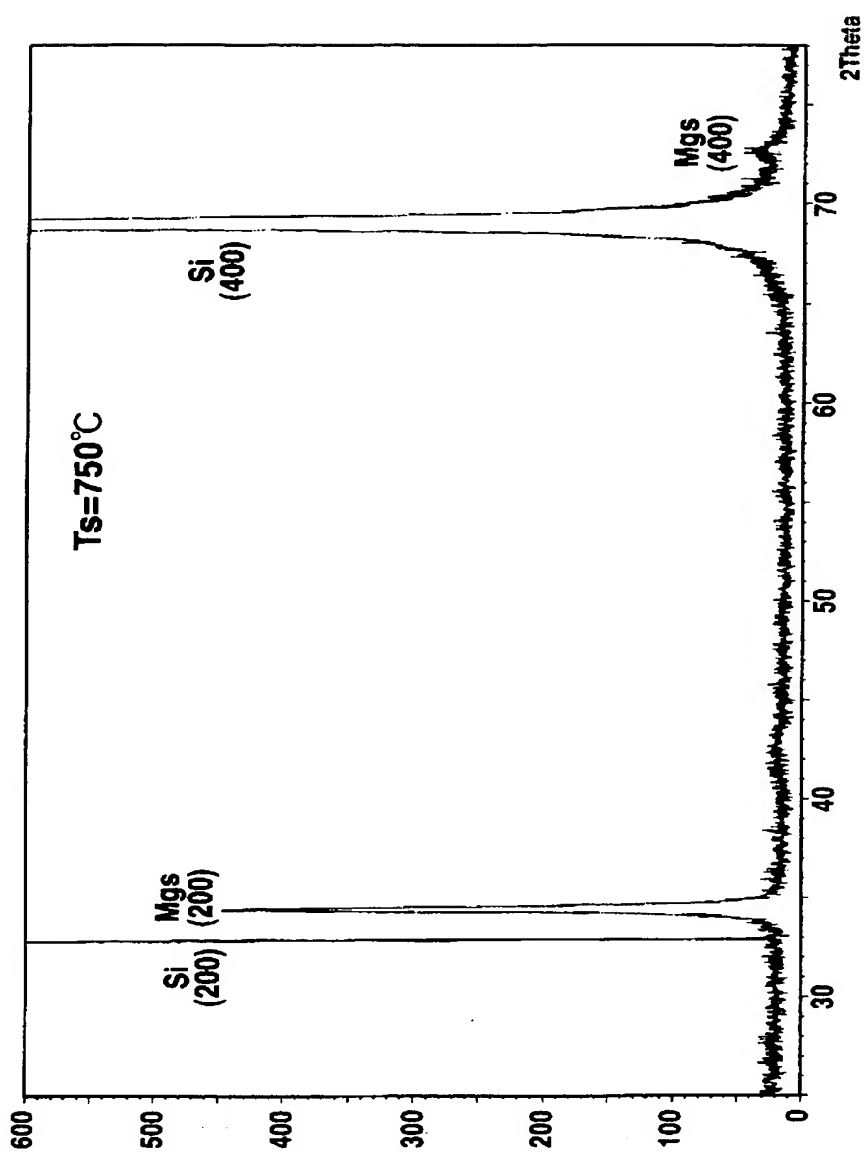
【図 11】



【図 12】

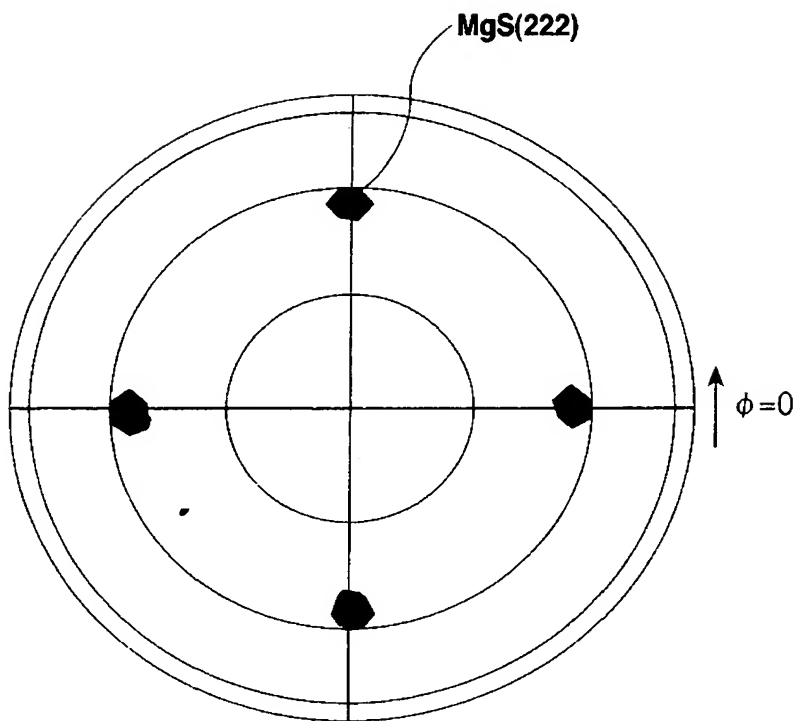


【図 13】

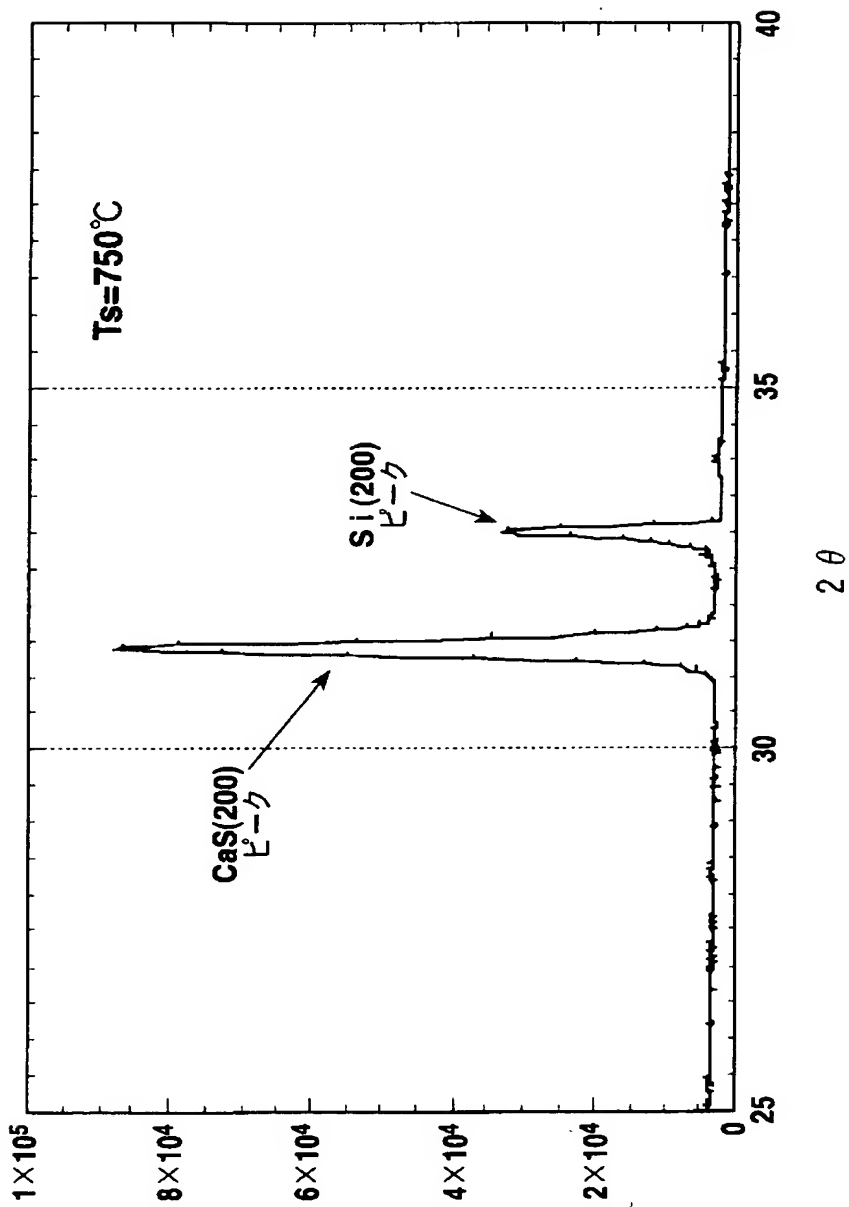




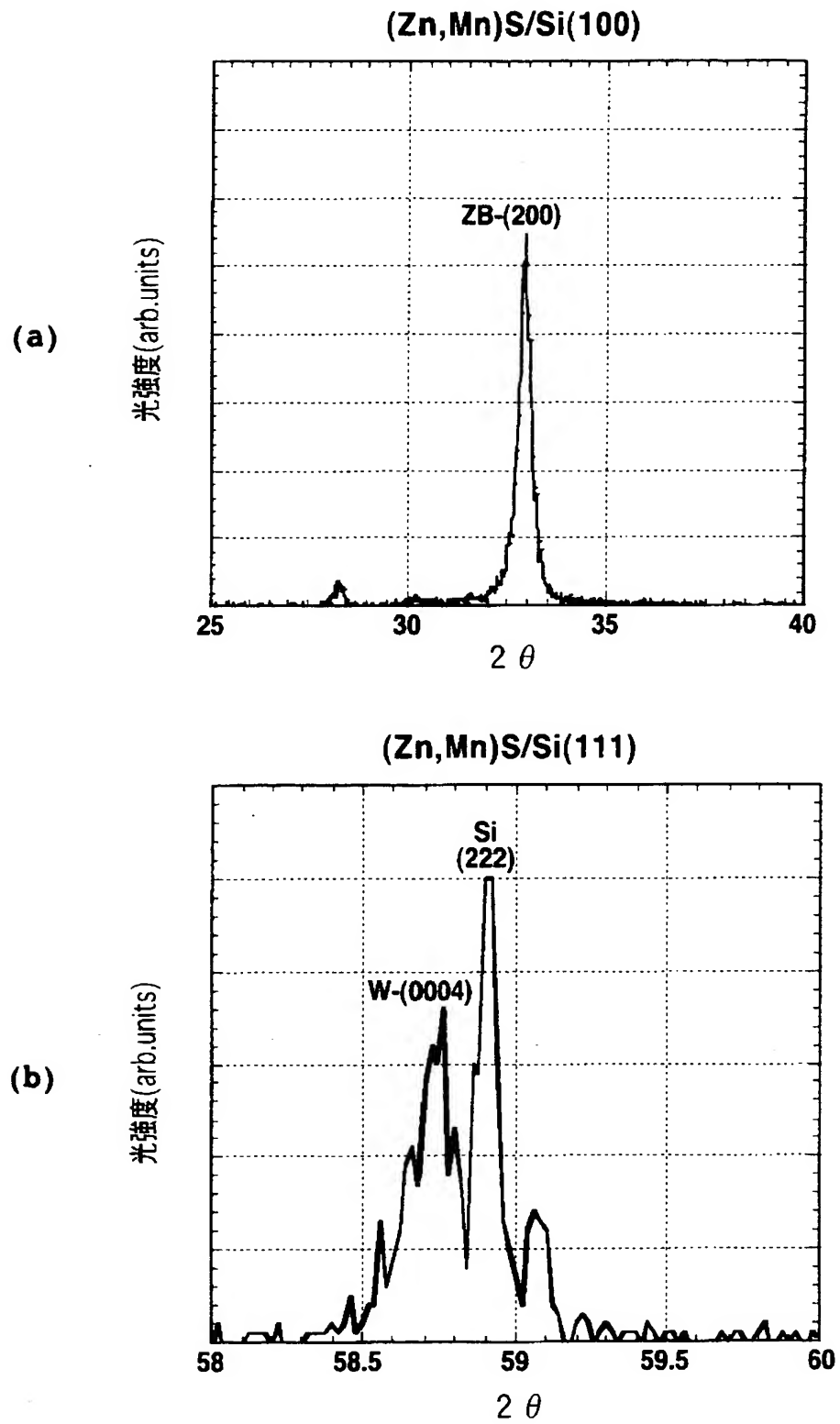
【図 14】



【図 15】



【図 16】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 Si 単結晶基板上に形成するイオン結合を有する化合物の薄膜素子を製造するに際し、基板直上に金属硫化物のエピタキシャル薄膜を形成すること。

【解決手段】 汎用 Si 基板を出発として得られた

【外 1】

(11 $\bar{2}$ 0) 面 AlN/MnS/Si (100) 薄膜  
を基板として利用し

【外 2】

(11 $\bar{2}$ 0) 面 GaN 薄膜  
を形成することが可能であり、符号 1 は Si (111) 単結晶基板で、2 は単結晶基板 1 上に形成された MnS 層 (約 50 nm)、3 は MnS 層 2 上に形成された AlN 層 (約 1000 nm)、4 は AlN 層上に形成され、発光層として機能する GaN 層 (約 100 nm) を示している。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 2 - 2 7 6 2 0 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 3 9 1 0 1 2 3 1 6 ]

1. 変更年月日  
[変更理由]  
住 所  
氏 名

1 9 9 1 年 1 月 2 2 日  
新規登録  
東京都目黒区大岡山 2 丁目 1 2 番 1 号  
東京工業大学長

特願 2 0 0 2 - 2 7 6 2 0 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 3 0 1 0 2 3 2 3 8 ]

1. 変更年月日

2 0 0 1 年 4 月 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

茨城県つくば市千現一丁目 2 番 1 号

氏 名

独立行政法人物質・材料研究機構

特願 2002-276205

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000154358]

1. 変更年月日

1990年 9月 5日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県横須賀市長坂2丁目2番1号

氏 名

株式会社富士電機総合研究所